

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-150147

(43)Date of publication of application : 30.05.2000

(51)Int.Cl. H05B 33/10
H05B 33/04
H05B 33/14

(21)Application number : 10-314746

(71)Applicant : TORAY IND INC

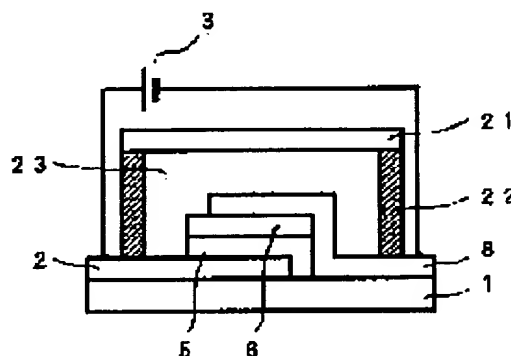
(22)Date of filing : 05.11.1998

(72)Inventor : FUJIMORI SHIGEO
HIMESHIMA YOSHIO
IKEDA TAKESHI

(54) MANUFACTURE OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing an organic electroluminescence element capable of sufficiently and stably restraining the expansion of a dark spot with the elapse of time.

SOLUTION: This manufacturing method involves a process for forming a thin film layer at least including a luminous layer 6 made of an organic compound on a first electrode 2 formed on a substrate 1, another process for forming a second electrode 8 on the thin film layer, and a sealing process for pasting the substrate and a sealing plate 21 to each other. In addition, this manufacturing method is characteristic in that at least a part of the constituent members of the electroluminescence element is dehydrated.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-150147

(P2000-150147A)

(43) 公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/10

33/04

33/14

識別記号

F I

H 0 5 B 33/10

33/04

33/14

テ-マ-ド (参考)

3 K 0 0 7

A

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平10-314746

(22) 出願日

平成10年11月5日 (1998. 11. 5)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 藤森 茂雄

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 姫島 義夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 池田 武史

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

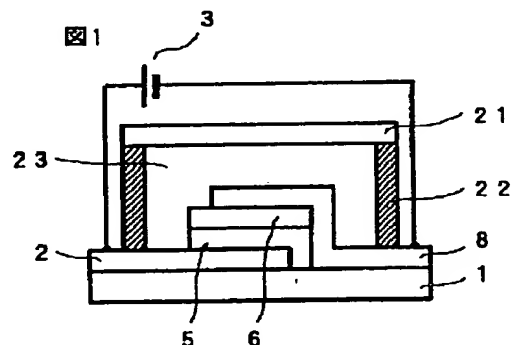
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ダークスポットの経時的拡大を十分かつ安定に抑制することが可能な有機電界発光素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の有機電界発光素子の製造方法は、基板上に形成された第一電極上に少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層を形成する工程と、第二電極を前記薄膜層上に形成する工程と、前記基板と封止板とを貼り合わせる封止工程とを含む有機電界発光素子の製造方法であって、前記有機電界発光素子の構成部材の少なくとも一部を脱水処理することを特徴とするものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に形成された第一電極上に少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層を形成する工程と、第二電極を前記薄膜層上に形成する工程と、前記基板と封止板とを貼り合わせる封止工程とを含む有機電界発光素子の製造方法であって、前記有機電界発光素子の構成部材の少なくとも一部を脱水処理することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項2】少なくとも一部分が薄膜層の厚さを上回る高さをもつスペーサーを基板上に形成し、前記スペーサー形成工程後に少なくとも前記基板を脱水処理することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項3】構成部材の少なくとも一部を常圧もしくは減圧雰囲気下で50℃以上に加熱することで脱水処理することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項4】構成部材の少なくとも一部を露点-30℃以下の低湿度雰囲気下で50℃以上に加熱することで脱水処理することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項5】構成部材の少なくとも一部を減圧雰囲気下に置くことで脱水処理することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項6】基板と封止板とを露点-30℃以下の低湿度雰囲気下で貼り合わせることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項7】第一電極を間隔をあけて配置された複数のストライプ状電極にバターンニングし、かつ、第二電極を前記第一電極に対して交差する複数のストライプ状電極にバターンニングすることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、インテリアなどの分野に利用可能な有機電界発光素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機電界発光素子は陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子とが両極に挟まれた有機発光層内で再結合することにより発光するものである。その代表的な構造は、ガラス基板上に透明な第一電極（陽極）、正孔輸送層、有機発光層、第二電極（陰極）を積層したものであり、駆動により生じた発光は第一電極およびガラス基板を通じて外部に取り出される。このような有機電界発光素子では薄型、低電圧駆動下での高輝度発光や、有機発光材料を選択することによる多色発光が可能であり、発光デバイスやディスプレイなどに応用する検討が盛んである。

【0003】有機電界発光素子における問題点の1つとして、ダークスポットと呼ばれる非発光部分の面積が経時的に大きくなることが挙げられる。このような特性劣化を引き起こす原因は水分であることが知られている。すなわち、水分が第二電極の欠陥などから有機薄膜層内に浸入し、素子を不活性化するものである。

【0004】このように、ダークスポットの拡大を防止するためには、有機電界発光素子を低湿度雰囲気下に保つことが必要である。従来は、発光領域を封止板および接着手段により封止して、封止内部空間を真空中に保持したり、低湿度の不活性ガスやオイルなどで満たす方法が用いられてきた。これらの方法では、接着手段などを選ぶことで外部から封止内部への水分の浸入を抑制することができる。さらに、外部から浸入する水分だけでなく、構成部材に吸着していた水分による封止内部の湿度上昇も防止するために、特開平3-261091号公報および特開平9-148066号公報では、封止内部空間に吸湿剤などの乾燥手段を設ける技術が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来技術では構成部材に吸着している水分量そのものを減少させることができなかった。したがって、吸湿剤の有無にかかわらず封止内部では水分の再蒸発が起きるので、ダークスポットの拡大を完全に抑制することはできなかった。さらに、構成部材に吸着している水分量は常に一定ではなく、プロセス条件により増減するために、製造した有機電界発光素子間においてダークスポット拡大速度のばらつきが大きく、特性が安定しないという問題もあった。

【0006】本発明はかかる問題を解決し、構成部材に吸着している水分量を減少させることによって、ダークスポットの経時的拡大を十分かつ安定に抑制することが可能な有機電界発光素子の製造方法を提供することが目的である。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板上に形成された第一電極上に少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層を形成する工程と、第二電極を前記薄膜層上に形成する工程と、前記基板と封止板とを貼り合わせる封止工程とを含む有機電界発光素子の製造方法であって、前記有機電界発光素子の構成部材の少なくとも一部を脱水処理することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下では本発明を詳しく説明するが、本発明は例示した形式や構造をもつ有機電界発光素子の製造方法に限定されるわけではない。したがって、単一発光素子、セグメント型、単純マトリクス型、アクティブマトリクス型などの発光素子の形式や、カラー、

モノクロなどの発光色数を問わず任意の構造の有機電界発光素子に適用することが可能である。

【0009】本発明における有機電界発光素子の構成部材には、例えば図1に示す素子では、基板1、封止板21、接手段22など封止内部空間23に接するすべての部材が含まれる。素子構成によっては、配線、コネクタ、引き出し電極、素子表面を覆う保護フィルムなども含まれる場合があり、構成部材は特に限定されるわけではない。

【0010】基板を脱水処理する場合には、基板上に第一電極以降の任意の層が形成された状態でもよい。図1に示す素子では、第一電極2を形成した段階で脱水処理をしても、第二電極8を形成した後で脱水処理をしてもよい。また、図2に示す素子では、第二電極8の上に保護層9を形成した後で脱水処理をしてもよい。また、基板の脱水処理は一度だけに限定されるものではなく、第一電極を形成した段階と第二電極を形成した後に二度実施するなど、封止工程までに複数回脱水処理を実施してもよい。

【0011】基板上には、少なくとも一部分が薄膜層の厚さを上回る高さをもつスペーサーを形成することもできる。このスペーサーは隔壁法において第二電極をパターンニングするための隔壁として機能させたり、マスク蒸着法においてシャドーマスクが薄膜層を傷つけることを防止する層として機能させたり、発光領域を規定したり第一電極のエッジ部分を覆うための絶縁層などとして機能させることができる。このようなスペーサーの形成には専らフォトリソ法が用いられるが、この際に多量の水分が基板やスペーサーに吸着されることが多い。したがって、上記のようなスペーサーを形成する場合には、その形成工程後に基板を脱水処理することが好ましい。

【0012】脱水処理方法は特に限定されないが、比較的容易に大きな効果が得られることから、加熱処理法あるいは減圧処理法を好ましい例として挙げるができる。

【0013】加熱処理法は、常圧もしくは減圧雰囲気下で加熱することにより、構成部材の表面に吸着された水分の脱離を促進するものである。脱水効果を得るためには、加熱温度は50℃以上であることが好ましく、80℃以上であればより好ましい。これらの数値は一概に決定されるものではなく、基本的には素子の特性に悪影響を及ぼさない範囲で、できるだけ高い温度で加熱することが好ましい。例えば、有機薄膜層を形成した後の基板については、加熱は有機薄膜の耐熱温度以下にする必要があるが、封止板についてはかなり高温で加熱することが可能である。また、スペーサーを形成した基板を比較的高温で脱水処理しておき、その後、有機薄膜層以降を形成してから、封止工程前に基板を比較的低温でもう一度脱水処理するなどして、全体的な脱水効果を高めることも可能である。

【0014】脱水効果を高めるためには、その雰囲気も非常に重要な要件となり、低湿度雰囲気下で加熱することが好ましい。このようにすることで、構成部材から脱離した水分の再付着を抑制することができる。条件を一概に示すことはできないが、目安としては露点-30℃以下の雰囲気であることが好ましく、-60℃以下であればより好ましい。また、同様な効果は減圧雰囲気下で加熱することでも得ることが可能である。

【0015】減圧処理法は、構成部材を減圧雰囲気下に置くことにより、表面に吸着された水分を除去するものである。脱水効果を高めるためには放置時間は長い方が好ましいが、上記の加熱処理法などと組み合わせて短時間のうちに大きな効果を得ることも可能である。

【0016】上記のように脱水処理された構成部材でも、高湿度雰囲気下に放置するなどすると表面に水分が再付着してしまう。したがって、得られた脱水効果を十分に反映させるためには、脱離処理後の構成部材を低湿度あるいは減圧雰囲気中などに保持しておき、そのまま封止工程に用いることが好ましい。例えば、低湿度雰囲気下で基板と封止板とを貼り合わせることで封止を行う場合には、封止工程直前にその低湿度雰囲気下で脱水処理した構成部材を用いることが好ましい。

【0017】本発明における封止方法としては基板と封止板とを貼り合わせればよく、特に限定されない。したがって、封止内部空間を低湿度の液体やガスで満たすことができる。前者の例としてはシリコン系オイルやグリース、フッ化炭素系オイルなどの不活性液体が挙げられる。後者の例としてはヘリウム、アルゴンなどの希ガス類、窒素、二酸化炭素などの不活性ガスが挙げられるが、これらの中に酸素など比較的活性な気体が若干量含まれていてもよい。また、封止空間内部を真空中に保持することも可能である。

【0018】封止空間を低湿度ガスで満たす上記の方法はよく利用されるが、この状態は、基板と封止板とを低湿度雰囲気下で貼り合わせることで、容易に達成することができる。十分な封止効果を得るためには、低湿度雰囲気の露点は-30℃以下であることが好ましく、-60℃以下であればより好ましい。また、本封止方法は、封止工程直前にその低湿度雰囲気下で脱水処理した構成部材を用いる上でも好都合である。

【0019】封止板にはガラス、樹脂、金属など水分透過率の小さい材料を板状もしくはフィルム状に形成したものをを用いることができる。これらは単独系であっても、例えばポリエチレンなどの樹脂フィルム上にアルミニウムなどの金属を蒸着した複合系であってもよい。

【0020】封止板の形状は特に限定されず、図3に示すような凹部24を形成したり、図4に示すような脚部25を形成するなどして、基板と封止板との接着位置を規定することもできる。このようにすることで、封止内部空間23にガスやオイルを満たしたり、吸湿剤を設け

るための容積を確保することもできる。同様の効果は接着手段の厚みを大きくすることなどによっても得ることができる。また、あらかじめ封止板表面に、吸湿効果を有するゲッター膜などを形成したり、反射防止効果を有する黒色膜あるいは光吸収膜を形成しておくこともできる。前記吸湿剤としてはシリカゲル、ゼオライト、活性炭、酸化カルシウム、酸化ゲルマニウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、五酸化リン、塩化カルシウムなどを、前記ゲッター膜としてはアルミニウム、マグネシウム、バリウム、チタンなどの金属蒸着膜を例示することができる。

【0021】基板と封止板との接着位置についても特に限定されず、接着手段が素子全体を覆うように位置してもよいが、発光の安定性の観点からは接着手段が発光領域に接しないように位置していることが好ましい。さらに、取り扱い上の観点からは、第一電極および第二電極のそれぞれ一部分が外部に露出するように封止されることが好ましい。また、基板に設けられたスルーホールを通じて電極を取り出すことも可能である。

【0022】接着手段としては、比較的容易に大きな効果が得られることから、硬化性樹脂もしくは可塑性樹脂を用いることが好ましい。硬化性樹脂材料としてはエポキシ系、シリコン系、アクリル系、ウレタン系などの公知材料を使用することができる。硬化方法の例としては紫外線照射法、熱硬化法、硬化剤混合法などが挙げられる。

【0023】第一電極と第二電極は素子の発光のために十分な電流を供給するための役割を有するものであり、光を取り出すために少なくとも一方は透明であることが望ましい。通常、基板上に形成される第一電極を透明電極とし、これを陽極とする。

【0024】好ましい透明電極材料としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、ITOなどをあげることができる。パターニングを施す目的からは、加工性に優れたITOを用いることが好ましい。

【0025】第一電極をパターニングする場合には、ウェットエッチングを伴うフォトリソグラフィ法を用いることができる。第一電極のパターン形状は特に限定されず、用途によって最適パターンを選択すればよい。本発明では一定の間隔をあけて配置された複数のストライプ状電極を好的な例として挙げることができる。

【0026】透明電極の表面抵抗を下げたり、電圧降下抑制のために、ITOには少量の銀や金などの金属が含まれていてもよく、また、錫、金、銀、亜鉛、インジウム、アルミニウム、クロム、ニッケルをITOのガイド電極として使用することも可能である。特に、クロムはブラックマトリクスとガイド電極の両方の機能を持たせることができることから好適な金属である。素子の消費電力の観点からは、ITOは低抵抗であることが望ましい。例えば、 $300\Omega/\square$ 以下のITO基板(ITO

薄膜を形成した透明基板)であれば素子電極として機能するが、現在では $10\Omega/\square$ 程度のITO基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて選ぶことができるが、通常 $100\sim300\text{nm}$ である。ITO膜形成方法は、電子ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【0027】透明電極は可視光線透過率が30%以上あれば使用に大きな障害はないが、理想的には100%に近い方が好ましい。基本的には可視光全域において同程度の透過率をもつことが好ましいが、発光色を変化させたい場合には積極的に光吸収性を付与させることも可能である。このような場合にはカラーフィルターや干渉フィルターを用いて変色させる方法が技術的に容易である。

【0028】基板の材料は、表示または発光素子として機能するに適した光学的透明性、機械的強度、耐熱性などを有するものであれば、材質は特に限定されない。ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、無定形ポリオレフィンなどのプラスチック板やフィルム類を用いることができるが、ガラス板を用いるのが最も好ましい。ガラスの材質については、無アルカリガラスや酸化珪素膜などのバリアコートをしたソーダライムガラスなどが使用できる。厚みは機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、 0.5mm 以上あれば十分である。なお、上記第一電極もしくは基板には、公知技術を用いて反射防止機能を付加することができる。

【0029】既に述べたスペーサーは、第一電極に接する状態で形成されることが多いので、十分な電気絶縁性を有することが好ましい。導電性のスペーサーを用いることもできるが、その場合は電極間の短絡を防止するための電気絶縁性部分を形成すればよい。スペーサー材料としては公知の材料を用いることが可能であり、無機物では酸化ケイ素をはじめとする酸化物材料、ガラス材料、セラミックス材料などを、有機物ではポリビニル系、ポリイミド系、ポリスチレン系、アクリル系、ノボラック系、シリコン系などのポリマー系樹脂材料を好ましい例として挙げることができる。さらに、スペーサーの全体、もしくは基板あるいは第一電極と接する部分を黒色化することで、有機電界発光装置の表示コントラスト向上に寄与するブラックマトリクスの機能をスペーサーに付加することもできる。このような場合のスペーサー材料としては、無機物ではケイ素、砒化ガリウム、二酸化マンガ、酸化チタンや酸化クロムと金属クロムとの積層膜などを、有機物では上記樹脂材料に、電気絶縁性を高めるために表面処理の施されたカーボンブラック系、フタロシアニン系、アントラキノン系、モノアゾ系、ジスアゾ系、金属錯塩型モノアゾ系、トリアルルメタン系、アニリン系などの公知の顔料や染料、あるいは上記無機材料粉末を混合した材料を好ましい例とし

て挙げることができる。

【0030】スパーサーのバターンニング方法は特に限定されないが、第一電極のバターンニング工程後に基板全面にスパーサー層を形成し、公知のフォトリソ法を用いてバターンニングする方法が工程的に容易である。フォトリソ法を使用したエッチング法あるいはリフトオフ法によってスパーサーをバターンニングしてもよいし、例示した上記樹脂材料に感光性を付加させた感光性スパーサー材料を用い、スパーサー層を直接露光、現像することでバターンニングすることもできる。

【0031】有機電界発光素子に含まれる薄膜層としては、1) 正孔輸送層/発光層、2) 正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3) 発光層/電子輸送層、そして4) 以上の組合せ物質を一層に混合した形態の発光層、のいずれであってもよい。すなわち、素子構成として有機化合物からなる発光層が存在していれば、上記1)～3)の多層積層構造の他に4)のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料や電子輸送材料を含む発光層を一層設けるだけでも良い。

【0032】正孔輸送層は正孔輸送性物質単独で、あるいは正孔輸送性物質と高分子結着剤により形成される。正孔輸送性物質としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)やN, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(NPD)などに代表されるトリフェニルアミン類、N-イソプロピルカルバゾール、ビスカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやポリスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン、ポリフェニレンビニレンなどが好ましいが、特に限定されるものではない。

【0033】第一電極上にバターンニングして形成される発光層の材料は、アントラセンやピレン、そして8-ヒドロキシキノリンアルミニウムの他には、例えば、ビススチリルアントラセン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ベリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そしてポリチオフェン誘導体などが使用できる。また、発光層に添加するドーパントとしては、ルブレリ、キナクリドン誘導体、フェノキサゾン660、DCM1、ベリノン、ベリレン、クマリン540、ジアザインダセン誘導体などがそのまま使用できる。

【0034】電子輸送性物質としては、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率よく輸送するこ

とが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率よく輸送することが望ましい。そのためには電子親和性が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、ヒドロキシベンゾキノリンベリリウム、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(t-BuPBD)などのオキサジアゾール系誘導体、薄膜安定性を向上させたオキサジアゾール二量体系誘導体の1, 3-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジゾリル)ビフェニレン(OXD-1)、1, 3-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジゾリル)フェニレン(OXD-7)、トリアゾール系誘導体、フェナントロリン系誘導体などがある。

【0035】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0036】上記正孔輸送層、発光層、電子輸送層などの有機層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング法などがある。特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着などの蒸着法が特性面で好ましい。層の厚みは、有機層の抵抗値にもよるので限定することはできないが、経験的には10～1000nmの間から選ばれる。

【0037】第二電極となる陰極は、電子を本素子の発光層に効率よく注入できる物質であれば特に限定されない。従って、アルカリ金属などの低仕事関数金属の使用も可能であるが、電極の安定性を考えると、白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、マグネシウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属と低仕事関数金属との合金などが好ましい例として挙げられる。また、あらかじめ有機層に低仕事関数金属を微量ドーピングしておき、その後に比較的安定な金属を陰極として成膜することで、電極注入効率を高く保ちながら安定な電極を得ることもできる。これらの電極の作製法も抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法などのドライプロセスが好ましい。

【0038】第二電極上には必要に応じて保護層を形成することができる。保護層としては既に例示した第一電

10

20

30

40

50

極および第二電極材料の他に、酸化ケイ素、酸化ガリウム、酸化チタン、窒化ケイ素などの無機材料、各種高分子材料、有機電界発光素子を構成する有機材料を用いることができる。なかでも窒化ケイ素は水分に対するバリア性に優れた好適な保護層材料である。これら保護膜は蒸着法、スパッタリング法、CVD法などによって形成される。

【0039】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0040】実施例1

厚さ1.1mmの無アルカリガラス表面にスパッタリング蒸着法によって厚さ130nmのITO透明電極膜が形成されたITOガラス基板（ジオマテック社製）を用意した。このITO膜をフォトリソ法を用いてパターンニングした後、46mm×38mmの大きさに切断して、基板中央部に幅12mmのITO膜（第一電極）を有する基板を作製した。

【0041】この基板を洗浄してから蒸着機にセットし、 2×10^{-4} Pa以下の真空度まで排気した。15mm角の開口部を有する発光層用シャドーマスクを配置した状態で、水晶振動子による膜厚モニター表示値で銅フタロシアニン20nm、N、N'-ジフェニル-N、N'-ジナフチル-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン（NPD）100nmおよびAlq₃100nmを蒸着した。その後、薄膜層をリチウム蒸気に曝してドーピング（膜厚換算量0.5nm）した。次に、5×12mmの開口部を4つ有する第二電極用シャドーマスクに交換し、真空度 3×10^{-4} Pa以下でアルミニウムを200nmの厚さに蒸着して、第二電極をパターンニングした。このようにして基板上に4つの緑色発光領域を有する有機電界発光素子を作製した。

【0042】本素子を蒸着機から取り出し、ロータリーポンプによる減圧雰囲気下で20分間保持した後に、露点-100℃以下のアルゴン雰囲気下に移した。該低湿度雰囲気下にて、基板とガラス板とを硬化性エポキシ樹脂を用いて貼り合わせることで封止をした。

【0043】得られた素子を60℃、80%RHの雰囲気下に放置したところ、200時間経過後でもダークスポットはほとんど拡大しなかった。

【0044】比較例1

有機電界発光素子の作製までは実施例1と同様にした。素子を蒸着機から取り出し、アルゴンガスによる雰囲気下に20分間保持した後に、露点-100℃以下のアルゴン雰囲気下に移した。その後、実施例1と同様に封止をした。

【0045】得られた素子を60℃、80%RHの雰囲気下に放置したが、減圧雰囲気下に置くことによる脱水処理を施さなかったために、200時間以内にダークス

ポットの直径が2倍以上に拡大した。

【0046】実施例2

有機電界発光素子の作製までは実施例1と同様にした。素子を蒸着機から取り出し、ロータリーポンプによる減圧雰囲気下で20分間保持した後に、露点-100℃以下のアルゴン雰囲気下に移した。該低湿度雰囲気下にてホットプレートを用いて本素子および封止板を85℃で10分間加熱処理した後、実施例1と同様に封止をした。

【0047】得られた素子を80℃、80%RHの雰囲気下に放置したところ、200時間経過後でもダークスポットはほとんど拡大しなかった。

【0048】比較例2

加熱処理しなかったこと以外は実施例2と同様にして得られた素子を80℃、80%RHの雰囲気下に放置したが、加熱による脱水処理を施さなかったために、200時間以内にダークスポットの直径が2倍以上に拡大した。

【0049】実施例3

発光層パターンニング用として、図5に示したようにマスク部分と補強線とが同一平面内に形成されたシャドーマスクを作製した。1枚のシャドーマスクの外形は120×84mm、マスク部分31の厚さは25μmであり、長さ64mm、幅100μmのストライプ状開口部32がピッチ300μmで272本配置されている。各ストライプ状開口部には、開口部と直交する幅20μm、厚さ25μmの補強線33が1.8mm間隔に形成されている。それぞれのシャドーマスクは外形が等しい幅4mmのステンレス鋼製フレーム34に固定されている。

【0050】第二電極パターンニング用として、図6および図7に示すようにマスク部分31の一方の面35と補強線33との間に隙間36が存在する構造の同一のシャドーマスクを4枚用意した。シャドーマスクの外形は120×84mm、マスク部分の厚さは100μmであり、長さ100mm、幅250μmのストライプ状開口部32がピッチ300μmで200本配置されている。マスク部分の上には、幅40μm、厚さ35μm、対向する二辺の間隔が200μmの正六角形構造からなるメッシュ状の補強線が形成されている。隙間の高さはマスク部分の厚さと等しく100μmである。各々のシャドーマスクは発光層用シャドーマスクと同様のステンレス鋼製のフレームに固定して用いられる。

【0051】第一電極は以下の通りパターンニングした。実施例1で用いたITOガラス基板を120×100mmの大きさに切断した。ITO基板上にフォトレジストを塗布して、通常のフォトリソグラフィ法による露光、現像によってフォトレジストをパターンニングした。ITOの不要部分をエッチングして除去した後、フォトレジストを除去することで、ITO膜を長さ90mm、幅70μmのストライプ形状にパターンニングした。このスト

ライプ状第一電極は100 μ mピッチで816本配置されている。

【0052】次にスペーサーを以下のように形成した。ポリイミド系の感光性コーティング剤(東レ社製、UR-3100)をスピンコート法により前記第一電極を形成した基板上に塗布して、クリーンオープンによる窒素雰囲気下で80℃、1時間プリベーキングした。この塗布膜にフォトマスクを介してパターン露光をし、現像には東レ社製DV-505を用いて、感光性コーティング剤をパターンニングした。その後、クリーンオープン中で180℃、30分間、さらに250℃、30分間ベーキングして、第一電極に直交するスペーサーを形成した。このスペーサーは、長さ90mm、幅50 μ m、高さ4 μ mであり、300 μ mピッチで201本配置されている。このスペーサーの電気絶縁性は良好であった。

【0053】次に、この基板を真空中で約30分間、100℃に加熱して脱水処理を実施した。この基板を洗浄した後、真空蒸着機内にセットした。本蒸着機では、真空中においてそれぞれ10 μ m程度の精度で基板とマスクの位置合わせができ、マスクを交換することが可能である。

【0054】発光層を含む薄膜層は、抵抗線加熱方式による真空蒸着法によって以下のように形成した。なお、蒸着時の真空度は 2×10^{-4} Pa以下であり、蒸着中は蒸着源に対して基板を回転させた。

【0055】まず、図8に示すような配置において、水晶振動子による膜厚モニター表示値で、銅フタロシアニンを30nm、ビス(N-エチルカルバゾール)を120nm基板全面に蒸着して正孔輸送層5を形成した。

【0056】次に、発光層用シャドーマスクを基板前方に配置して両者を密着させ、基板後方にはフェライト系板磁石(日立金属社製、YBM-1B)を配置した。この際、図9および図10に示したように、ストライプ状第一電極2がシャドーマスクのストライプ状開口部32の中心に位置し、補強線33がスペーサー4の位置と一致し、かつ補強線とスペーサーが接触するように配置される。この状態で、0.3wt%の1,3,5,7,8-ペンタメチル-4,4'-ジフロロ-4'-ボラ-3a,4a'-ジアザ-s-インダセン(PM546)をドーピングした8-ヒドロキシキノリン-アルミニウム錯体(A1q₃)を43nm蒸着し、緑色発光層をパターンニングした。

【0057】次に、前記緑色発光層のパターンニングと同様にして、シャドーマスクを交換して、発光層用マスク4枚を取り付け、1ピッチ分ずらした位置の第一電極パターンに位置合わせして、1wt%の4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(ジェロリジルスチル)ピラン(DCJT)をドーピングしたA1q₃を30nm蒸着して、赤色発光層をパターンニングした。

【0058】さらに、シャドーマスクを交換し、第三の

発光層用シャドーマスク4面を取り付け、さらに1ピッチ分ずらした一の第一電極パターンに位置合わせして、4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ジフェニル(DPVBi)を40nm蒸着して、青色発光層をパターンニングした。緑色、赤色、青色それぞれの発光層は、ストライプ状第一電極の3本ごとに配置され、第一電極の露出部分を完全に覆っている。

【0059】次に、図11に示したような配置において、DPVBiを70nm、A1q₃を20nm基板全面に蒸着した。この後に、薄膜層をリチウム蒸気に曝してドーピング(膜厚換算量0.5nm)した。

【0060】第二電極は抵抗線加熱方式による真空蒸着法によって以下のように形成した。なお、蒸着時の真空度は 3×10^{-4} Pa以下であり、蒸着中は2つの蒸着源に対して基板を回転させた。

【0061】前記発光層のパターンニングと同様に、第二電極用シャドーマスクを基板前方に配置して両者を密着させ、基板後方には磁石を配置した。この際、図12および図13に示すように、スペーサー4がマスク部分31の位置と一致するように両者は配置される。この状態でアルミニウムを400nmの厚さに蒸着して第二電極8をパターンニングした。第二電極は、間隔をあけて配置された複数のストライプ状にパターンニングされている第一電極と直交する配置で、間隔をあけて配置された複数のストライプ状にパターンニングされている。

【0062】最後に、図11に示したような配置において、一酸化珪素を200nm電子ビーム蒸着法によって基板全面に蒸着して、保護層を形成した。

【0063】このようにして、図14および図15に示すように、幅70 μ m、ピッチ100 μ m、本数816本のITOストライプ状第一電極上に、パターンニングされた緑色発光層、赤色発光層および青色発光層が形成され、第一電極と直交するように幅250 μ m、ピッチ300 μ mのストライプ状第二電極が200本配置された単純マトリクス型カラー有機電界発光素子を作製した。赤、緑、青の3つの発光領域が1画素を形成するので、本発光素子は300 μ mピッチで272 \times 200画素有する。

【0064】本素子を蒸着機から取り出し、ロータリーポンプによる減圧雰囲気下で20分間保持した後に、露点-100℃以下のアルゴン雰囲気下に移した。該低湿度雰囲気下にて、基板とガラス板とを硬化性エポキシ樹脂を用いて貼り合わせることで封止をした。

【0065】得られた素子を60℃、80%RHの雰囲気下に放置したところ、200時間経過後でもダークスポットはほとんど拡大しなかった。

【0066】比較例3

スペーサー形成後、薄膜層形成前に基板を脱水処理しなかったこと以外は、実施例3と同様に素子作製および封止をした。得られた素子を60℃、80%RHの雰囲気

10

20

30

40

50

気下に放置したが、200時間以内にダークスポットの直径が2倍以上に拡大した。

実施例4

電子輸送層の形成までは実施例3と同様に行った。第二電極の形成においては、第一電極と直交して形成され、300 μ mピッチで201本存在するスペーサーを隔壁法における隔壁として利用し、隔壁が存在する領域にアルミニウムを蒸着して第二電極パターニングを行った。その後の保護層形成から封止までは実施例3と同様にした。

【0067】得られた素子を60℃、80%RHの雰囲気下に放置したところ、200時間経過後でもダークスポットはほとんど拡大しなかった。

【0068】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子の製造方法では、脱水処理により構成部材の表面に吸着している水分量を減少させてから封止を行うために、封止内部空間が低湿度に保持され、ダークスポットの経時的拡大を再現性よく抑制することができる。特に水分の再蒸発が起こりやすい高温での保存試験においてこの効果が大きく、素子の信頼性や耐環境性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で製造される有機電界発光素子の一例を示す断面図。

【図2】本発明で製造される有機電界発光素子の別の一例を示す断面図。

【図3】本発明で製造される有機電界発光素子の別の一例を示す断面図。

【図4】本発明で製造される有機電界発光素子の別の一例を示す断面図。

【図5】発光層パターニング用シャドーマスクの一例を示す平面図。

【図6】第二電極パターニング用シャドーマスクの一例を示す平面図。

【図7】図6のXX'断面図。

【図8】正孔輸送層の形成方法の一例を説明するXX'断面図。

【図9】発光層パターニング方法の一例を説明するXX'断面図。

*

*【図10】発光層パターニング方法の一例を説明するYY'断面図。

【図11】電子輸送層の形成方法の一例を説明するXX'断面図。

【図12】第二電極パターニング方法の一例を説明するXX'断面図。

【図13】第二電極パターニング方法の一例を説明するYY'断面図。

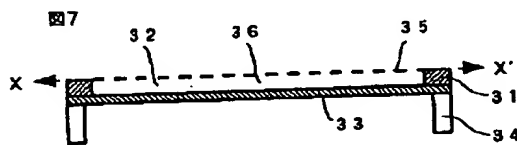
【図14】本発明で製造される有機電界発光素子の別の一例を示す断面図。

【図15】図14のXX'断面図。

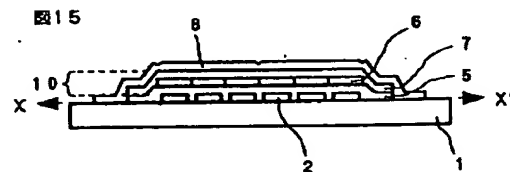
【符号の説明】

- | | |
|----|------------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 第一電極 |
| 3 | 駆動源 |
| 4 | スペーサー |
| 5 | 正孔輸送層 |
| 6 | 発光層 |
| 7 | 電子輸送層 |
| 8 | 第二電極 |
| 9 | 保護層 |
| 10 | 薄膜層 |
| 11 | 正孔輸送材料 |
| 12 | 発光材料 |
| 13 | 電子輸送材料 |
| 14 | 第二電極材料 |
| 21 | 封止板 |
| 22 | 接合手段 |
| 23 | 封止内部空間 |
| 24 | 凹部 |
| 25 | 脚部 |
| 30 | シャドーマスク |
| 31 | マスク部分 |
| 32 | 開口部 |
| 33 | 補強線 |
| 34 | フレーム |
| 35 | マスク部分の一方の面 |
| 36 | 隙間 |

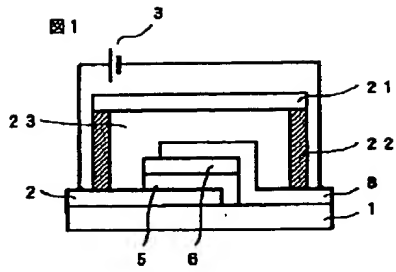
【図7】



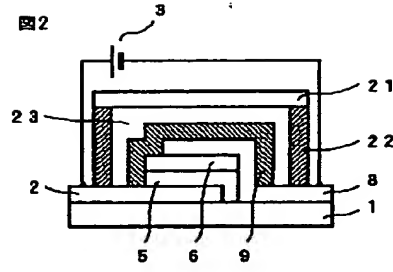
【図15】



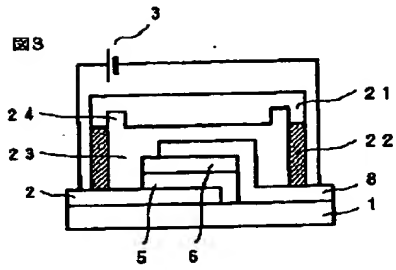
【図1】



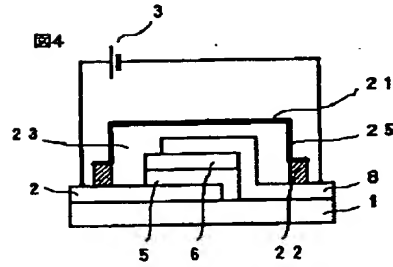
【図2】



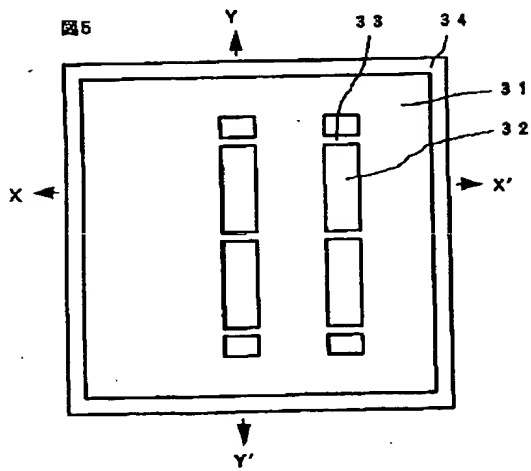
【図3】



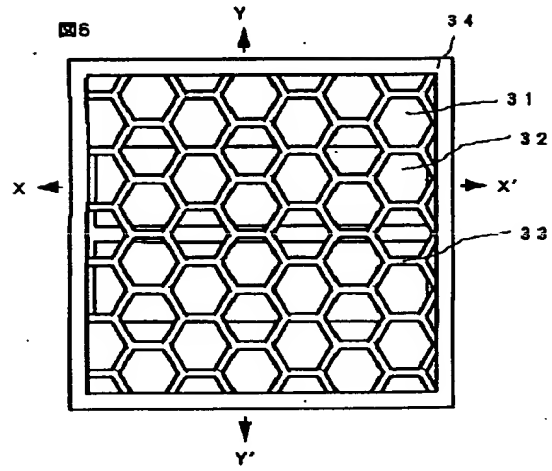
【図4】



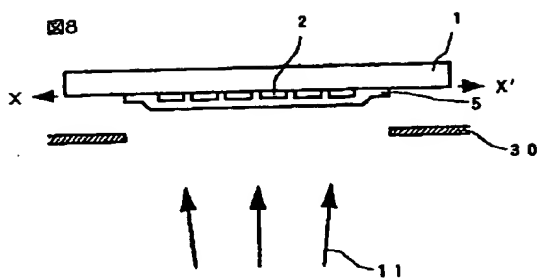
【図5】



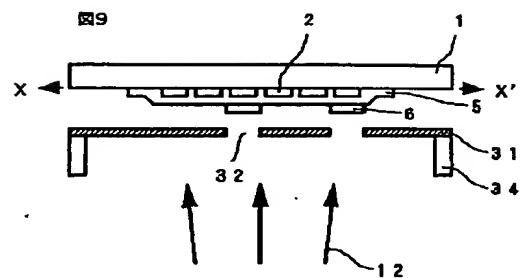
【図6】



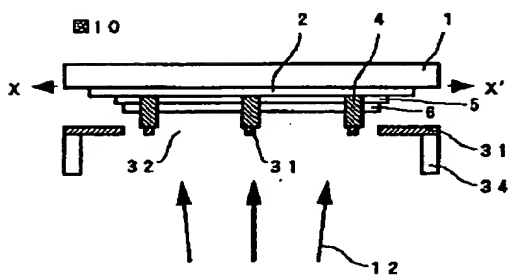
【図8】



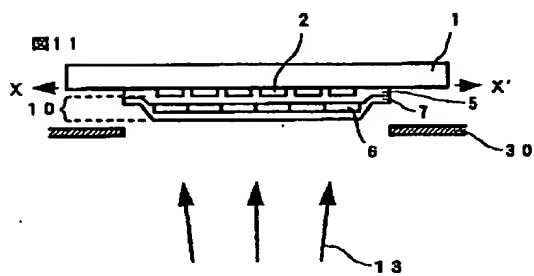
【図9】



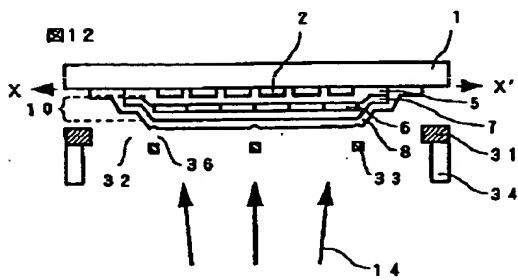
【図10】



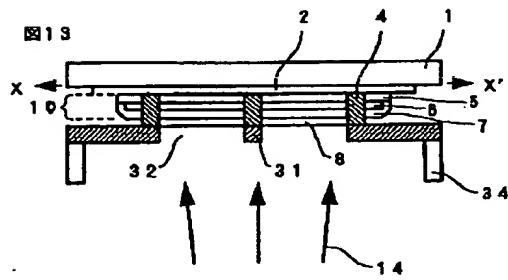
【図11】



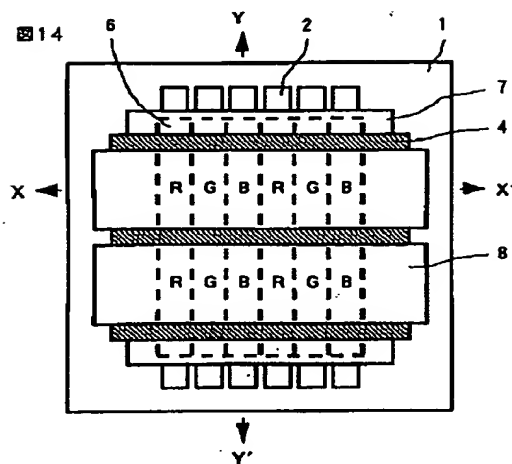
【図12】



【図13】



【図14】



【手続補正書】

【提出日】平成11年10月6日(1999. 10.

6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

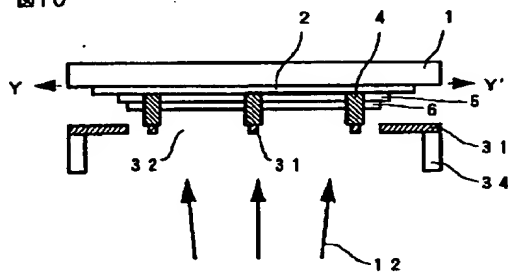
【補正対象項目名】図10

【補正方法】変更

【補正内容】

【図10】

図10



* 【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

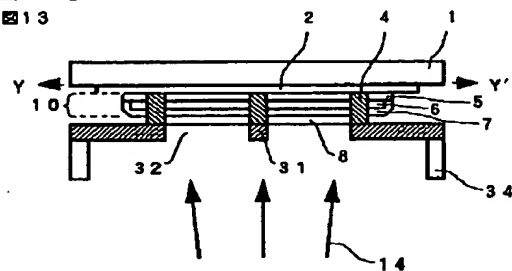
【補正対象項目名】図13

【補正方法】変更

【補正内容】

【図13】

図13



*

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB06 AB13 BA06 BB01 BB04
 CB01 DA01 DB03 EB00 FA02
 FA03